

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 279 238  
A1**

27. Dec. 2000  
PCT/EP00/08568

(2)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 88101162.1

(51)

Int. Cl. 4: A61K 6/10, C08G 73/04

(22)

Anmeldetag: 27.01.88

(30)

Priorität: 27.01.87 DE 3702233

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
24.08.88 Patentblatt 88/34

(84)

Benannte Vertragsstaaten:  
AT CH DE FR GB IT LI

(71)

Anmelder: ESPE Stiftung & Co Produktions-  
und Vertriebs KG

D-8031 Seefeld(DE)

(72)

Erfinder: Jochum, Peter, Dr.  
Pointweg 5  
D-8031 Seefeld 2(DE)  
Erfinder: Zahler, Wolf-Dietrich, Dr.  
An der Beermahd 5  
D-8031 Seefeld-Hechendorf(DE)  
Erfinder: Gasser, Oswald, Dr.  
Höhenstrasse 10  
D-8031 Seefeld(DE)  
Erfinder: Lechner, Günter, Dr.  
Hurtenstrasse 8  
D-8138 Friedling(DE)  
Erfinder: Ellrich, Klaus, Dr.  
Aulingerstrasse 16  
D-8031 Wörthsee(DE)

(74)

Vertreter: Abitz, Walter, Dr.-Ing. et al  
Abitz, Morf, Gritschneider, Freiherr von  
Wittgenstein Postfach 86 01 09  
D-8000 München 86(DE)

(54)

Eine Aziridinverbindung enthaltendes Präparat für dentale Zwecke.

(57)

Es wird die Verwendung einer in Aziridinverbindungen lösbaren oder dispergierbaren, ionogenen Verbindung zur Verzögerung der durch ein Sulfoniumsalz initiierten Polymerisation von Aziridinverbindungen beschrieben, wobei die ionogene Verbindung ein Anion enthält, das stärker nucleophil ist als das im verwendeten Sulfoniumsalz vorliegende Anion. Beschrieben wird auch ein Präparat für dentale Zwecke, das diese drei Bestandteile enthält.

EP 0 279 238 A1

## Eine Aziridinverbindung enthaltendes Präparat für dentale Zwecke

Zur Herstellung von präzisen Abdrücken, besonders in der Zahnheilkunde, sowie von Arbeitsmodellen, insbesondere für die Zahntechnik, und von provisorischen Zahnersatzteilen werden aziridinhaltige Substanzen polymerisiert, wie sie z.B. in den US-PSen 3 453 242 und 4 093 555 beschrieben sind. Üblicherweise werden hierzu die aziridinhaltigen Verbindungen zusammen mit Füllstoffen, Farbstoffen und weiteren Hilfsstoffen verwendet.

Zur Initiierung der Polymerisationsreaktion sind die aus der US-PS 4 167 618 bekannten Sulfoniumsalze, die in  $\beta$ -Stellung zum zentralen Schwefelatom eine elektronenanziehende Gruppe sowie ein nicht nucleophiles Anion enthalten, geeignet.

Ferner sind aus der EP-A 0 110 429 in gelöster Form vorliegende Imidazole als Verzögerer der mit Sulfoniumsalzen initiierten Polymerisation von Aziridinverbindungen bekannt.

Es hat sich gezeigt, dass mit dem bekannten Systemen die Verarbeitungszeit der initiierten Mischungen für einige Anwendungszwecke, insbesondere bei der Herstellung von besonders grossen Arbeitsmodellen oder bei hohen Aussentemperaturen, nicht ausreichen einstellbar ist. Gerade in solchen Fällen hat es sich gezeigt, dass es besonders schwierig ist, eine lange Verarbeitungszeit mit einem möglichst kurzen Abbindeübergang zu verknüpfen. Bei der Herstellung eines vollständigen Kieferabdruckes sollte die Verarbeitungszeit der initiierten Mischung beispielsweise ausreichend sein, das Material auf einen Abdrucklöffel und in eine Spritze einzubringen, die präparierten Zahnstümpfe zu umspritzen und anschliessend den gefüllten Abdrucklöffel in den Mund des Patienten zu bringen. Erst ab diesem Zeitpunkt soll die Polymerisation möglichst rasch vonstatten gehen, damit der Abdruck nach kurzer Zeit ohne Dimensionsänderung entnommen werden kann und die zeitliche Belastung für Zahnarzt und Patient erträglich bleibt. Ähnliches gilt auch bei der intraoralen Herstellung eines provisorischen Zahnersatzteils oder bei der Herstellung von Keifermodellen durch Zahntechniker.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, die die mit Sulfoniumsalzen initiierte Polymerisationsreaktion der Aziridinverbindungen besonders wirksam verzögern, ohne hierbei den Abbindeübergang wesentlich zu verlängern.

Es wurde gefunden, dass in den Aziridinverbindungen lösbare oder dispergierbare, ionogene Verbindungen die Verarbeitungszeit von mit Sulfoniumsalzinitiatoren vermischten Aziridinverbindungen verlängern, ohne hierbei den Abbindeübergang nennenswert zu beeinflussen, sofern die ionogenen Verbindungen Anionen enthalten, welche stärker nucleophil sind als die Anionen, welche in den eingesetzten Sulfoniumsalzen vorliegen.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Präparat für dentale Zwecke, enthaltend drei räumlich voneinander getrennte Bestandteile, nämlich

- (a) mindestens eine Aziridinverbindung,
- (b) mindestens einen Sulfoniumsalz-Initiator für (a), und
- (c) mindestens eine in (a) lösbare oder dispergierbare, ionogene Verbindung, die ein Anion aufweist, das nucleophiler ist als das Anion von (b).

Gegenstand der Erfindung ist ausserdem die Verwendung einer in Aziridinverbindungen lösbaren oder dispergierbaren, ionogenen Verbindung zur Verzögerung der durch ein Sulfoniumsalz initiierten Polymerisation von Aziridinverbindungen, wobei die ionogene Verbindung ein Anion enthält, das stärker nucleophil ist als das im verwendeten Sulfoniumsalz vorliegende Anion.

Weiter ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung gebrauchsfertiger dentaler Abformmassen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- (a) mindestens eine Aziridinverbindung,
- (b) mindestens ein Sulfoniumsalz-Initiator für (a) und
- (c) mindestens eine in (a) lösbare oder dispergierbare, ionogene Verbindung, die ein Anion aufweist, das nucleophiler ist als das Anion von (b) miteinander homogen vermischt werden.

Lösbar oder dispergierbar soll heissen, dass die Verbindung (c) in (a) löslich ist oder durch übliche Massnahmen, z.B. Zusatz von Lösungsvermittlern, in (a) in Lösung oder Dispersion gebracht werden kann.

Die Einstufung der Anionen nach ihrer Nucleophilie geschieht beispielsweise wie aus E.S. Gould, "Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie", Verlag Chemie 1962, S. 248 f. und S. 307 f. oder den Literaturstellen C.G. Swain et al., J.Am.Chem.Soc., 75, S. 141 (1953), und A.B. Ash et al., J.Org.Chem., 34, S. 4071 (1969) ersichtlich.

Als Aziridinverbindungen (a) können die eingangs erwähnten Verbindungen der US-PSen 3 453 242 und 4 093 555 Verwendung finden, z.B. Polyether mit Aziridino-Endgruppen und Bisphenol-A-Derivate mit Aziridino-Endgruppen.

Geeignete Sulfoniumsalzinitiatoren (b) sind in der US-PS 4 167 618 beschrieben, wobei die Sulfoniumsalze, die in  $\beta$ -Stellung zum S-Atom Nitril- oder Estergruppen enthalten, bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind Sulfoniumsalze mit Fluorborat-Anionen, die neben hoher Wirksamkeit ausgezeichnete Stabilität aufweisen. Die Menge der verwendeten Sulfoniumsalze beträgt üblicherweise 1 - 8 % bei Aziridinverbindungen, wie sie in der US-PS 4 093 555 beschrieben sind, bei anderen Aziridinverbindungen 2 - 20 %, bezogen auf das Gewicht der Aziridinverbindungen.

Die ionogenen Verbindungen (c) werden in Mengen von 0,1 bis 15 %, bezogen auf das Gewicht der Aziridinverbindungen, eingesetzt. Besonders bevorzugt sind 1 bis 10 Gew.-%.

Die ionogene Verbindung (c) liegt entweder in Substanz, vor allem wenn sie einen flüssigen Aggregatzustand aufweist, oder in gelöster oder dispergierter Form vor, besonders wenn der Schmelzpunkt über Raumtemperatur liegt. Geeignete Lösungs- oder Dispersionsmittel sind Substanzen, die in der kunststoffverarbeitenden Industrie als Weichmacher benützt werden, z.B. Phthalate und Citrate.

Die ionogene Verbindung oder deren Lösung oder Dispersion kann mit Füllstoffen oder Pigmenten und ggf. zusätzlichen Hilfsstoffen in pastenähnlicher Form vorliegen; dies ist vorteilhaft, wenn auch die Bestandteile (a) und (b) als Pasten vorliegen, da dann die Bestandteile (a) bis (c) durch die Pastenstranglänge (Volumen) dosiert und vermischt werden können.

Die Herstellung der erfindungsgemäss verwendeten ionogenen Verbindungen ist bekannt. Eine ganze Reihe von Substanzen ist käuflich erhältlich.

Durch die Verwendung des Bestandteils (c) lässt sich die mit dem Sulfoniumsalz (b) initiierte Polymerisation der Aziridinverbindung (a) erheblich verzögern. Dabei kann durch Variation der Menge von (c) die Abbindezeit von (a) stark variiert werden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Präparats ergibt sich durch die Möglichkeit der Verwendung sehr reaktiver und sehr stabiler Sulfoniumsalz-Initiatoren (b). Diese besitzen vorzugsweise einen Nitrilsubstituenten in  $\beta$ -Stellung zum zentralen Schwefelatom und ein Fluorboratanion.

Bei Verwendung von Sulfoniumsalzen (b), die das Fluorboratanion enthalten, eignen sich als ionogene Verbindung (c) Verbindungen, die Anionen enthalten, die nucleophiler sind als das Fluorboratanion. Geeignet sind hierzu beispielsweise F-, J-, Br-, Cl-, Sulfonat-, Sulfat-, Alkylsulfat-, Arylsulfat- und Carboxylat-Anionen. Besonders bevorzugt sind Sulfonat-, Alkylsulfat- und Carboxylat-Anionen, insbesondere Benzolsulfonat-, Xylolsulfonat-, p-Toluolsulfonat-, Ethosulfat-, Methosulfat- und Laurinat-Anionen, sowie Fluorid, Bromid, Chlorid und Jodid.

Das Kation der Verbindung (c) erfüllt üblicherweise die Funktion, die ionogene Verbindung in den Aziridinverbindungen lösbar zu machen. Hierzu geeignete Kationen sind beispielsweise quaternäre Ammonium- und Phosphonium- oder tertiäre Sulfoniumkationen. Besonders geeignet sind quaternäre Ammoniumkationen, beispielsweise Tetrabutyl-ammonium-, Ethyl-trioctylammonium-, Butyl-trioctyl-ammonium-, Ethyl-triisooctyl-ammonium- oder Ethyl-trihexyl-ammonium-Kationen.

Beispiele für geeignete ionogene Verbindungen (c) sind bei Verwendung von Fluorboratsulfoniumsalzen:

Trioctyl-ethyl-ammonium-xylolsulfonat, Triisooctylmethyl-ammonium-tosylat, Trioctyl-butyl-ammonium-tosylat, Trioctyl-ethyl-ammonium-benzolsulfonat, Trioctyl-ethyl-ammonium-ethosulfat, Trioctyl-ethyl-ammonium-laurylsulfonat, Triisooctyl-ammonium-ethosulfat, Tributyl-ethyl-phosphonium-tosylat, Triisooctyl-ethyl-ammonium-trifluoracetat, Dodecylbenzol sulfonsäure-Kaliumsalz, Tetrabutyl-ammonium-laurinat, Trihexyl-ethyl-ammonium-tosylat, Trihexyl-ethyl-ammonium-benzolsulfonat, Tetrabutyl-ammonium-jodid, Tetrabutyl-ammonium-bromid, Tetrabutyl-ammonium-tosylat, Tetrabutyl-ammonium-trifluoracetat, Triisooctyl-ethyl-ammonium-p-tosylat, Tetrabutyl-phosphonium-chlorid, Phenylethyl-dibutyl-ethyl-ammonium-chlorid, Triisooctyl-methyl-ammonium-p-toluolsulfonat,  $\beta$ -Phenylethyl-dibutyl-methyl-ammonium-jodid, Methyl-trioctyl-ammonium-chlorid, Trioctyl-butyl-ammonium-bromid.

Bei Verwendung von Sulfoniumsalzen (b) mit p-Toluolsulfonat-, Alkylsulfat- oder Benzolsulfonat-Anionen eignen sich als Verzögerer-Substanzen (c) beispielsweise Jodid, Bromid, Chlorid u. ä. Anionen enthaltende Verbindungen.

#### Beispiele 1 - 6

1,0 g eines Polyethers mit Aziridino-Endgruppen, der ein durchschnittliches Molgewicht von ca. 6500 besitzt und dessen Herstellung in Beispiel 13 der US-PS 3 453 242 beschrieben ist, wird mit 0,08 g  $\beta$ -(S-Lauryl-S-ethyl-sulfonium)-butyronitril-fluorborat homogen vermischt. Gleichzeitig werden die in der Tabelle

angegebenen Prozentsätze (Gew.-%) an ionogener Verbindung (c) zugesetzt. In Tabelle 1 findet sich in der zweiten Spalte die jeweils eingesetzte, lösbare, ionogene Verbindung, in den letzten beiden Spalten finden sich der Gelierungszeitpunkt und der Zeitpunkt, ab dem eine staubtrockene gummielastische Masse vorhanden ist (Erhärtung), gerechnet jeweils vom Zeitpunkt des Vermischens der drei Bestandteile.

Tabelle 1

Bei- spiel Nr.	Ionogene Verbindung	Konzentra- tion der ionogenen Verbindung (Gew.-%)	Zeit bis zur	
			Gelie- rung (min.)	Erhär- tung (min.)
1	(Vergleich)	0	2,0	4,5
2	Trihexyl-ethyl-ammonium- tosylat	7	3,5	7,5
3	Trihexyl-ethyl-ammonium- benzol-sulfonat	5	3,0	6,5
4	Tributyl-ethyl-phosphonium- tosylat	4	3,2	7,2
5	Tetrabutyl-ammonium-jodid	3	3,2	5,2
6	Tetrabutyl-ammonium-bromid	2	4,0	6,3

Beispiele 7 - 22

Zur Herstellung einer Abdruckmasse für zahnärztliche Zwecke werden 800 g der im Beispiel 1 genannten difunktionellen Aziridinverbindung mit 350 g feinem Kieselgur verknetet, ausserdem werden 6,4 g l-Lauryl-imidazol zugesetzt. 1 g dieser Paste werden mit 0,2 g eines 1:1 Gemisches aus Acetyl-tributyl-citrat und dem im Beispiel 1 genannten Sulfoniumsalz vermischt. Ausserdem werden die in der Tabelle 2 angegebenen Gew.-% (bezogen auf die eingesetzte Menge an Aziridinverbindungen) an ionogener Verbindung (c) zugesetzt.

TABELLE 2

10	Bei- spiel Nr.	Ionogene Verbindung	Konzentration der ionogenen Verbin- dung (Gew.-%)	Zeit bis zur	
				Gelie- rung	Erhär- tung
				(min.)	(min.)
15	7	(Vergleich)	0	3,0	5,5
	8	Triooctyl-ethyl-ammonium- ethosulfat	5	4,0	8,3
20	9	Tetrabutyl-ammonium-tosylat	5	4,0	7,5
	10	Tetrabutyl-ammonium-trifluor- acetat	1	3,5	6,0
25	11	Triisooctyl-methyl-ammonium- tosylat	5	4,0	8,0
	12	Triooctyl-ethyl-ammonium- benzolsulfonat	5	3,6	7,2
30	13	Tributyl-ethyl-phosphonium- tosylat	3	3,7	7,2
	14	Triisooctyl-ethyl-ammonium- p-tosylat	3	3,8	7,5
35	15	Tetrabutyl-phosphonium-chlorid	1	4,0	7,2
	16	Phenylethyl-dibutyl-ethyl- ammonium-chlorid	1	4,0	6,7
40	17	Tetrabutyl-ammonium-jodid	3	4,25	7,6
	18	Tetrabutyl-ammonium-bromid	1	3,75	6,5
	19	Triisooctyl-methyl-ammonium- p-toluolsulfonat	4	4,0	7,7
45	20	$\beta$ -Phenylethyl-dibutyl-methyl- ammonium-jodid	2	4,0	7,6
50	21	Methyl-trioctyl-ammonium- chlorid	1,5	4,0	6,7
55	22	Triooctyl-butyl-ammonium- bromid	2	4,0	7,0

**Ansprüche**

1. Präparat für dentale Zwecke, enthaltend drei räumlich voneinander getrennte Bestandteile, nämlich  
(a) mindestens eine Aziridinverbindung,  
5 (b) mindestens einen Sulfoniumsalz-Initiator für (a), und  
(c) mindestens eine in (a) lösbare oder dispergierbare, ionogene Verbindung, die ein Anion aufweist, das nucleophiler ist als das Anion von (b).
2. Präparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als (b) eine ein Fluorboratanion enthaltende Verbindung und als (c) eine in Fluor-, Jod-, Brom-, Chlor-, Sulfonat-, Sulfat-, Alkylsulfat-,  
10 Arylsulfat- oder Carboxylat-Anion enthaltende Verbindung enthält.
3. Präparat nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als (c) eine ein Benzolsulfonat-, Xylolsulfonat-, p-Toluolsulfonat-, Ethosulfat-, Methosulfat- oder Laurinat-Anion enthaltende Verbindung enthält.
4. Verwendung einer in Aziridinverbindungen lösbaren oder dispergierbaren, ionogenen Verbindung zur  
15 Verzögerung der durch ein Sulfoniumsalz initiierten Polymerisation von Aziridinverbindungen, wobei die ionogene Verbindung ein Anion enthält, das stärker nucleophil ist als das im verwendeten Sulfoniumsalz vorliegende Anion.
5. Verfahren zur Herstellung gebrauchsfertiger dentaler Abformmassen, dadurch gekennzeichnet, dass  
(a) mindestens eine Aziridinverbindung,  
20 (b) mindestens ein Sulfoniumsalz-Initiator für (a) und  
(c) mindestens eine in (a) lösbare oder dispergierbare, ionogene Verbindung, die ein Anion aufweist, das nucleophiler ist als das Anion von (b)  
miteinander homogen vermischt werden.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 1162

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A, D	EP-A-0 110 429 (ESPE) * Ansprüche; Seite 3, Zeilen 10-15 * ---	1-5	A 61 K 6/10 C 08 G 73/04
A, D	DE-A-1 544 837 (ESPE) * Ansprüche; Seite 16, Absatz 2 * & US-A-3 453 242 ---	1-5	
A, D	US-A-4 167 618 (W. SCHMITT) * Ansprüche * -----	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			A 61 K C 08 G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-04-1988	Prüfer COUSINS-VAN STEEN G. I. L.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPU FORM 1503 03.82 (10/80)